

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
 ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ ІНТЕЛІКУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
 УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ ПРОМИСЛОВОЇ ВЛАСНОСТІ
 (УКРПАТЕНТ)

Україна, МСН 01601, м. Київ-42, вул. Глазунова, 11, тел./факс 494-05-06
 Україна, МСН 04655, м. Київ-53, Львівська площа, 8, тел. 212-50-82 - факс 212-34-49

№ 1573/01

17" 09 2004

Міністерство освіти і науки України цим засвідчує, що
 додані матеріали є точним відтворенням первісного
 формули і креслень заявлання № 20031212437 на видачу патенту на
 винахід, поданої 25.12.2003

Назва винаходу:

ДІОКСИД МАРГАНЦО ДЛЯ КАТОДУ
 ЛІТІЕВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Заявники:

ДОЧОРНЕ ПІДПРИЄМСТВО З ІНОЗЕМНИМИ
 ІНВЕСТИЦІЯМИ "ЕНЕРГІ" ТОВАРИСТВО З
 ОБМеженою відповідальністю "ОН
 ПОВЕР БАТТЕРІ С.Р.Л.", УКРАЇНСЬКИЙ
 ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
 УНІВЕРСИТЕТ

Дійсні автори:

Шембель О.М., Пісний В.М., Глоба Н.І.,
 Задерей Н.Д., Новак П.Я. (US)

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)

Задорученням Державного департаменту інтелектуальної власності

ДБ
 А.Красовська

ДІОКСИД МАРГАНЦЮ ДЛЯ КАТОДІВ ЛІТІЕВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Винахід відноситься до хімічних джерел струму, а саме, до хімічних джерел струму з літіевим анодом, неводним електролітом в яких в якості активної катодної речовини використовується диоксид марганцю.

Диоксид марганцю в літієвих джерелах струму використовують як активний катодний матеріал що є відносно недорогим та екологічно чистим матеріалом.

При визначенних умовах синтезу і обробки диоксид марганцю має високу стабільність електрохімічних характеристик. Дослідження диоксиду марганцю різного генезису показують, що катоди на його основі можуть мати високі питомі характеристики як в первинних, так і відновлюваних джерелах струму .

Відомий диоксид марганцю для літієвих джерел струму з первинною розрядною ємністю 140 мАг/г (в розрахунку на катодну речовину) яка знижується до 90 мАг/г на 300 циклі /“A 3 volt lithium manganese oxide cathode for rechargeable lithium batteries/Huang Haitao, Bruce Peter G. // J. Electrochem. Soc..-1994/-141. #7.-CL76-L77/,

Відомий також диоксид марганцю з первинною ємністю 150 мАч/г зі знижкою при циклуванні до 90мАг/г /«Исследование литированных оксидов марганца, как материалов для перезаряжаемого катода литиевых ХИТ», Глоба Н.И., Шембель Е.М.,Стрижко А.С. Тез.докл.3 Совещ.по литиевым источникам тока, Екатиренбург,4-7 октября, 1994.- С.6).

Недоліком вказаних матеріалів є низька первинна розрядна ємність а також нестабільність характеристик джерела струму при циклуванні.

Відомий електрохімічний метод синтезу диоксиду марганцю з водного електроліту на аноді. Отриманий таким методом синтезу диоксид марганцю використовується як катодна речовина в хімічних джерелах струму з електролітами на основі солів та лугів та анодом на основі цинку. Отриманий

електрохімічним синтезом диоксид марганцю використовується також як катод і в джерелах струму з неводним електролітом і літієвим анодом.

Недоліком електрохімічно синтезованного диоксиду марганцю є його низька насипна вага. В результаті цього катоди на основі електрохімічно синтезованного диоксиду марганцю мають низькі питомі розрядні об'ємні характеристики виражені у мАг/ см³. Як результат, хімічні джерела струму, в яких використовуються катоди на основі електрохімічно синтезованного диоксиду марганцю, також мають низькі об'ємні розрядні характеристики.

Найбільш близьким до винаходу, що заявляється, є хімічний диоксид марганцю, отриманий окисленням нітрату марганцю хлоратом натрію в середовищі 30-32% розчину азотної кислоти при температурі 85-90°C с наступним відокремленням, промивкою та сушкою отриманого осаду при 105-110°C . (а.с. СССР № 1347353 от 10.09.85; МКИ СО1G 45/02.).

Недоліком продукту, що отримують по приведенному прикладу, є:

- непрацездатність в літієвих джерелах струму за рахунок наявності кристалізаційної вологи до 5% яка не відокремлюється при вказаних умовах
- низький вміст активної речовини (90-92%)
- низька насипна вага продукту, не більш 2,3-2,4 кГ /дм³
- низька електропровідність продукту, яка не перевищує 3.0 См/м, вимірюна струмових методом.

Задачею данного винаходу є якісне підвищення характеристик диоксиду марганцю, що забезпечують високі стабільні електрохімічні характеристики джерела струму на його основі.

Поставлена задача вирішується тим, що у запропонованому диоксиді марганцю, отриманому шляхом окислення нітрату марганцю хлоратом натрію концентрацію азотної кислоти при синтезі змінюють від 38-44% на початку процесу до 23-26 в кінці процесу, насипна вага дорівнює 2,5-2,9 кг/дм³ з

інтегральним розподілом часток по розміру в інтервалі від 1- 3 до 60-70 мкм. Співвідношення насипної ваги (кг/ дм³) до питомої поверхні (м²/г) диоксиду марганцю знаходиться в інтервалі 0.08-0.4. Масова доля MnO₂ дорівнює 94.0-96.0% , ефективна електропровідність порошку, виміряна з використанням методу струмових контролю при 120 кГц не менш ніж 3,4 См/с.

Крім того, термообробку продукту проводять при температурі 240-320°C в повітряній атмосфері.

Заявлені кінцеві характеристики обумовлені наступним:

1. При насипній вазі диоксиду марганцю менш ніж 2,5 кг/дм³ і співвідношенні насипної ваги до питомої поверхні менш ніж 0.08 проявляються наступні негативні ефекти:

- катодна маса має щільність менше ніж 2кг/дм³,
- макроструктура електроду формується таким чином, що знижується первинна розрядна ємність. При такій макроструктурі електроду також не можлива відновлювальна робота джерела струму, тому, що не досягається ефективний заряд катоду. Це призводить до різкого зниження розрядної ємності джерела струму при циклуванні.

2. При насипній вазі диоксиду марганцю більш ніж 2.9 кг/дм³ і співвідношенні насипної ваги до питомої поверхні більш 0,4 проявляються наступні негативні ефекти:

- катодна маса погано гранулюється, що не дозволяє виготовити якісний катод, а також джерело струму на його основі з використанням відомих методів.

3. При масовій долі диоксиду марганцю менш ніж 94% і електропровідності менш ніж 3.4См/м проявляються наступні негативні ефекти за рахунок не видалення кристалізаційної вологи з продукту і переважного знаходження в кінцевій речовині модифікації γ -MnO₂

- зниження первинної розрядної ємності катоду
- різке зниження здатності катоду до циклування
- зниження рівня розрядної напруги

4. При масовій долі диоксиду марганцю більш ніж 96% проявляються наступні негативні ефекти за рахунок переходу продукту в пасивну β - MnO_2 модифікацію.

- зниження первинної розрядної ємності катоду
- різке зниження здатності катоду до циклування

Запропонований в даному винаході метод синтезу диоксиду марганцю при зміні концентрації азотної кислоти від 38-44% на початку процесу синтезу до 23-26% в кінці процесу синтезу і наступним режимом термообробки дозволяє отримувати продукт - порошок диоксиду марганцю з інтегральним розподілом часток від 1-3 до 60-70 мкм, співвідношенням насипної ваги в (кг/дм³) до питомої поверхні (м²/г) диоксиду марганцю в межах 0.08-0.40, концентрацією диоксиду марганцю 94-96%, з ефективною електропровідністю порошку диоксиду марганцю, заміряною методом струмових контролю при частоті 120 мГц не менше 3,4 См/м, що забезпечує високі розрядні характеристики джерела струму з катодом на його основі.

Приклад 1

В титановий реактор об'ємом до перетоку 1 дм³ з механічним змішувачем заливають 0.4-0.8дм³ азотної кислоти з концентрацією 38-44 % і дозують розчин нітрату марганцю при температурі 80-100°C. Реакційну суміш, що утримує твердий диоксид марганцю, через переток відводять в окрему ємкість і відфільтровують. Процес відфільтровування проводять до досягнення концентрації азотної кислоти в реакційній суміші рівній 23-26%. Відфільтрований продукт промивають і нейтралізують від залишків азотної кислоти та сушать при 105-140°C. При цьому насипна вага отриманного

порошку складає 2,5-2,9 кГ/дм³ при інтегральному розподілу часток по розміру від 1-3 до 60-70 мкм.

Приклад 2

Отриманий по прикладу 1 диоксид марганцю піддають подальшій термічній обробці при температурі 240-320*С до отримання вмісту диоксиду марганцю 94-96%. При цьому ефективна електропровідність порошку, виміряна методом струмових контролю при частоті 120 мГц (МПК⁷ G01N 27/02,27/06,27/22 № 54354А опубл.17.02.03. Бюл.№ 2) складає не менше 3,4 См/м.

Приклад 3

Отриманий диоксид марганцю змішують з електропровідною добавкою в вигляді суміші сажі та графіту з додаванням сполучного фторпластиової суспензії або ПВДФ. Отриману катодну масу наносять на струмознімач в вигляді сітки або фольги із сталі, алюмінію або титану. Щільність катодної маси після виготовлення складає 2,7-2,9 г/см³.

Виготовлений катод може бути використаним в первинних або вторинних літієвих джерелах струму. Це видно з наступного прикладу.

Приклад 4.

Виготовлений згідно прикладу 3 катод після висихання розміщують в неводному електроліті в якому проводять випробування катоду з вимірюванням розрядної ємності та розрядної напруги.

Виміри проводять в 3-х електродній комірці, робочим електродом в якій є катод на основі диоксиду марганцю, виготовленого згідно заявленого винаходу, а допоміжним електродом та електродом порівняння є літієві електроди.

При розряді катоду розрядна ємність на першому циклі становить 270 мАг/г, а при розряді на другому та наступних 80 циклах 170-145 мАг/г.

Наведені приклади ілюструються також результатами таблиць 1, 2.

Таблиця 1

№	Насипна щільність MnO_2	Відношення насипної щільності до пітомої шоверхні.	Масова доля MnO_2 (%)	Електро- провід- ність (См/М)	Концентрація HNO_3 при синтезі		Розрядна ємність катоду МАЧГ (в розрахунку на MnO_2)			Примітка	
					початкова	кінцева	1 цикл	2 цикл	10 цикл		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2.5	0.32	95	3.5	44	23	260	170	160	145	Заявляємі властивості діоксиду марганцю
2	2.7	0.12	95	3.5	42	25	270	190	170	155	То же
3	2.9	0.26	95	3.5	41	25	255	160	150	145	То же
4	2.4	0.21	95	3.5	42	24	220	110	90	75	Низька розрядна ємність; насипна щільність продукту нижче заявленої межі
5	3.0	0.09	95	3.5	43	25	210	110	90	70	Низька розрядна ємність; насипна щільність продукту важче заявленої межі
6	2.7	0.07	95	3.5	43	25	225	120	100	90	Низька розрядна ємність; співвідношення насипної щільності до питомої поверхні нижче заявленої межі

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
7	2.7	.5	95	3.5	40	24	215	105	90	70		Низька розрядна ємність; співвідношення насиленої щільності до питомої поверхні вище заявляемої межі				
8	2.7	0.4	95	3.5	40	24	260	160	160	145		Заявлені властивості диоксиду марганцю				
9	2.7	0.31	96	3.5	42	25	250	155	155	145	Те ж					
10	2.8	0.36	97	3.5	41	25	210	110	95	75		Низька розрядна ємність; висока масова доля MnO ₂ в продукті				
11	2.9	0.38	94	3.5	42	24	250	160	155	140		Заявлені властивості диоксиду марганцю				
12	2.8	0.16	93	3.5	41	24	205	105	80	65		Низька розрядна ємність; низька масова доля MnO ₂ в продукті				
13	2.8	0.22	95	3.5	40	24	240	160	145	140		Заявлені властивості диоксиду марганцю				
14	2.7	0.23	95	3.3	44	24	210	110	95	75		Низька розрядна ємність; електропровідність нижче заявляемої межі				
15	2.9	0.38	95	3.5	45	27	220	125	100	95		Низька розрядна ємність; Концентрація HNO ₃ на початку і в кінці синтезу вище заявляемої межі				
16	2.5	0.09	95	3.5	37	22	210	110	95	75		Низька розрядна ємність; Концентрація HNO ₃ на початку і в кінці синтезу нище заявляемої межі				

Як видно із наведених прикладів, диоксид марганцю з вказаними характеристиками дозволяє отримувати технічний результат, що проявляється в досягненні високих розрядних характеристик первинного та відновлюваного джерела струму з неводним електролітом.

Таблиця 2

Температура термообробки	Рентгенофазовий склад	Вміст диоксиду марганцю (%)	Питома ємність 1 циклу, мАг/г	Питома ємність при циклуванні, мАг/г
200	γ - MnO ₂	94	240	150
250	γ , β - MnO ₂	95	270	180
300	γ , β - MnO ₂	95	270	180
350	β - MnO ₂	94	230	120

Директор ДПІ "Енергія"

Т.В.Пастушкін



 В. С. Коваленко

Формула винаходу

1. Диоксид марганцю для катоду відновлювального літієвого акумулятору, отриманий шляхом окислення нітрату марганцю хлоратом натрію в середовищі азотної кислоти при нагріванні з наступним відокремленням від реакційної суміші і термообробкою, відрізняється тим, що концентрацію азотної кислоти в процесі синтезу змінюють від 38-44% на початку синтезу до 23-26% в кінці синтезу. Насипна вага диоксиду марганцю складає 2,5-2,9 кГ/дм³ з інтегральним розподілом часток по розміру в інтервалі від 1-3 до 60-70 мкм, а його ефективна електропровідність не менше 3.4См/м

2. Диоксид марганцю за п.1 в і д р і з н я є тъ с я тим, що співвідношення насипної ваги в (кГ/дм³) до питомої поверхні (м²/г) диоксиду марганцю знаходитьться в межах 0.08-0.40

3. Диоксид марганцю за п.1 в і д р і з н я є тъ с я тим, що його термообробка проведена при температурі 240-320°C в повітряній атмосфері до отримання диоксиду марганцю з концентрацією 94-96%. з одночасним утворенням рентгенофазової суміші γ та β фаз.

5. Диоксид марганцю за п.1 в і д р і з н я є тъ с я тим, що щільність катодної маси на його основі становить 2,7-2,9 г/см³.

6. Диоксид марганцю за п.1 в і д р і з н я є тъ с я тим, що при первинному розряді катоду на його основі в неводному електроліті розрядна ємність складає до 270 мАг/г. в розрахунку на диоксид марганцю

7. Диоксид марганцю за п.1 в і д р і з н я є тъ с я тим, що при циклованні катоду на його основі в неводному електроліті розрядна ємність складає до 170 мАг/г в розрахунку на диоксид марганцю.



Директор ДПІІ "Енергія"



Т.В.Пастушкін

В. С. Коваленко

Реферат

Диоксид марганцю для літієвих джерел струму.

Винахід належить до хімічних джерел струму і може бути використаний при виробництві літієвих акумуляторів.

Суть винаходу: диоксид марганцю отримують шляхом окислення нітрату марганцю хлоратом натрію в середовищі зотної кислоти при нагріванні з наступним відокремленням від реакційної суміші термообробкою.

Концентрацію азотної кислоти в процесі синтезу змінюють від 38-44% на початку синтезу до 23-26% в кінці синтезу. Насипна вага диоксиду марганцю дорівнює 2,5-2,9 кг/дм³ з інтегральним розподілом часток по розміру в інтервалі від 1- 3 до 60-70мкм., масова доля MnO₂ - 94.0-96.0%

Технічний результат: підвищується здатність активного катодного матеріалу до циклювання в звичайних умовах, що дає можливість застосовувати його в літієвих акумуляторах.

1н.п.ф-ли, 6 з.п.ф-ли, 2 табл.